

STIC Translation Branch Request Form for Tr:Phone: 308-0881 Crystal Plaza ¼, Room 2C15 <http://ptoweb/patents/stic/stic>**PTO 2004-0238**

S.T.I.C. Translations Branch

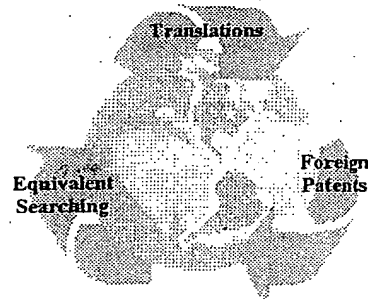
Information in shaded areas is required**Fill out a separate Request Form for each document**

U. S. Serial No. : 10/051953
 Requester's Name: Laurence Ferguson Phone No. : 703-305-9978
 Office Location: CPB 11D30 Art Unit/Org. : 1774
 Is this for the Board of Patent Appeals? No
 Date of Request: 10/10/03
 Date Needed By: 10/26/03
 (Please indicate a specific date)

Document Identification (Select One):Note: If submitting a request for patent translation, it is not necessary to attach a copy of the document with the request.If requesting a non-patent translation, please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form and submit it at your EIC or a STIC Library.

1. X Patent Document No. 9-21089
 Country Code JP
 Publication Date 9/1997
 Language Japanese
 (filled by STIC)
 No. of Pages _____
 2. _____ Article Author _____
 Language _____
 Country _____
 3. _____ Other Type of Document _____
 Country _____
 Language _____

Translations Branch
 The world of foreign prior art to you.



To assist us in providing the most cost effective service, please answer these questions:

- > Will you accept an English Language Equivalent? (Yes/No) _____
 - > Would you like to review this document with a translator prior to having a complete written translation? (Translator will call you to set up a mutually convenient time) (Yes/No) _____
 - > Would you like a Human Assisted Machine translation? (Yes/No) _____
- Human Assisted Machine translations provided by Derwent/Schreiber is the default for Japanese Patents 1993 onwards with an Average 5-day turnaround.

YLI Copy of HMA T E-mail 10-11-03

STIC USE ONLY

Copy/Search _____
 Processor: PL
 Date assigned: _____
 Date filled: _____
 Equivalent found: (Yes/No) Yes

Doc. No.: _____
 Country: _____

Translation
 Date logged in: 10-14-03
 PTO estimated words: _____
 Number of pages: 84
 In-House Translation Available: _____
 In-House: _____
 Translator: _____
 Assigned: _____
 Returned: _____

Contractor: _____
 Name: SW
 Priority: 10-15-03
 Sent: 10-11-03
 Returned: _____



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-21089

(43) 公開日 平成9年(1997)1月21日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 2 1 H 13/24			D 2 1 H 5/20	D

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-170895

(22) 出願日 平成7年(1995)7月6日

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 西面 憲二

岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内

(72) 発明者 曾根高 友康

岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内

(54) 【発明の名称】 耐熱性紙及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 耐熱性、機械的強度等の優れた繊維性能を損なうことなく、優れた耐熱性紙を効率的に得る。

【構成】 熔融液晶性ポリエステルからなるパルプ成分と、繊維成分から構成された紙であって、乾熱収縮率3%以下、剥離強度50kg/6mm以上であることを特徴とする耐熱性紙。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶融液晶性ポリエステルからなるパルプ成分と、繊維成分から構成された紙であって、乾熱収縮率3%以下、剥離強度50kg/6mm以上であることを特徴とする耐熱性紙。

【請求項2】 溶融液晶性ポリエステルからなるパルプ成分と、乾熱収縮率5%以下の繊維成分を含む紙料を湿式抄紙し、抄造後に180～300℃の熱プレス処理を行う耐熱性紙の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐熱性、紙力等の諸性能に優れた高性能紙及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 電気絶縁材料、建材、戸材などの多くの用途において耐熱性に優れた紙が強く要望されており、近年、同用途に適した耐熱性及び非吸水性に優れた繊維が紹介されている。たとえば、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール（PBO）、ポリフェニレンサルファイド（PPS）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）等が挙げられるが、かかる繊維を用いた紙を効率的かつ低コストで抄紙するためには、諸性能に優れたパルプ状物（フィブリル）が必要となる。従来、木材パルプ、アラミドパルプ、ポリオレフィンパルプ等がパルプ成分として広く用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、かかるパルプ状物を用いた場合には、高耐熱性、機械的強度等を同時に満足する紙を得ることはできなかった。たとえば、木材パルプ、アラミドパルプは耐熱性に優れているものの、高温高压によるプレス処理が必要であるため工程性に問題があり、しかも加熱により溶融しないため繊維成分及びパルプ成分同志の接着が不十分であった。

【0004】 また、ポリオレフィンパルプを用いた場合は、熱プレス処理が容易で優れた剥離強度が得られるも

2

の、乾熱収縮率も大きいため、十分な性能が得られなかった。以上のことから、目的用途、グレードに応じて素材量を調節したり、樹脂、薬品などで後処理を施すことで対応しているが、やはり満足できる性能を得ることは困難であり、また工程性に問題がある。以上のことを鑑み、本発明は、耐熱性、機械的強度等の優れた繊維性能を損なうことなく、諸性能に優れた紙を効率的に得ることを目的とする。

【0005】

10 【課題を解決するための手段】 本発明は、溶融液晶性ポリエステルからなるパルプ成分と、繊維成分から構成された紙であって、乾熱収縮率3%以下、剥離強度50kg/6mm以上であることを特徴とする耐熱性紙、及び溶融液晶性ポリエステルからなるパルプ成分と、乾熱収縮率5%以下の繊維成分を含む紙料を湿式抄紙し、抄造後に180～300℃の熱プレス処理を行う耐熱性紙の製造方法に関する。

20 【0006】 溶融液晶性ポリエステルは耐熱性に優れているにも関わらず、特定の条件で熱プレス処理を施すことにより、繊維成分及びパルプ成分同志が強固に融着するのみでなく、ポリマーが高度に配向しているためパルプ成分の強度が低下しにくく、剥離強性に優れた紙を容易に得ることができる。

【0007】 本発明にいう溶融液晶性とは、溶融相において光学異方性（液晶性）を示すものである。このような特性は、公知の方法、例えばホットステージにのせた試料を窒素雰囲気下で昇温加熱し、その透過光を観察することにより容易に認定することができる。

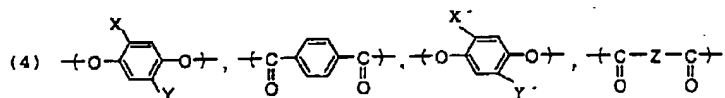
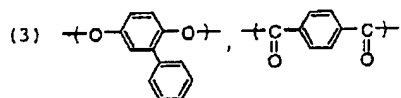
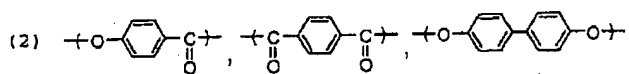
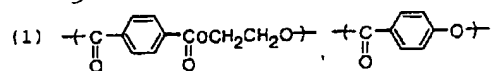
30 【0008】 本発明に用いられる溶融異方性芳香族ポリエステルは、例えば芳香族ジオール、芳香族ジカルボン酸、芳香族ヒドロキシカルボン酸等より得られるポリマーであり、好適には化1～化3に示される反復構成単位の組み合わせからなるポリマーが挙げられる。

【0009】

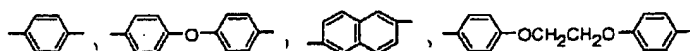
【化1】

3

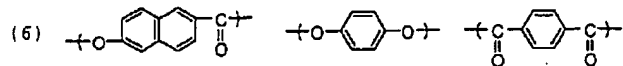
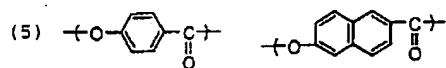
4



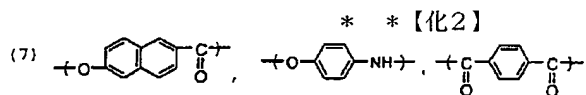
(ここでX, X'およびY, Y'はH, Cl, Br又はCH₃であり、Zは



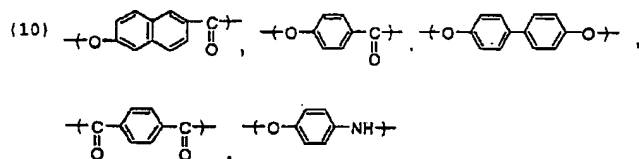
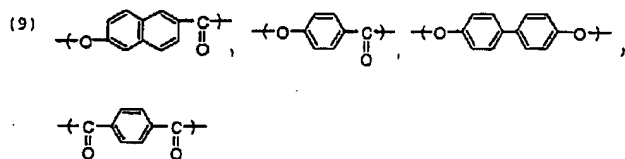
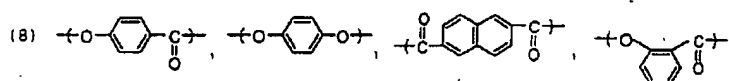
または $\text{--C}_6\text{H}_4\text{--C}_6\text{H}_4\text{--}$ である。)



【0010】

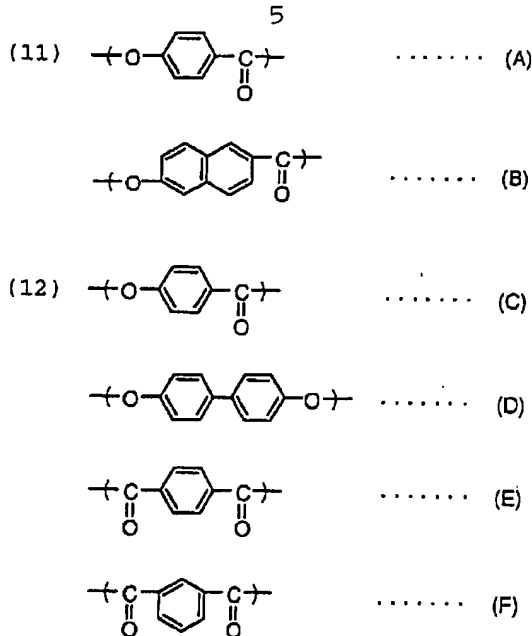


* * 【化2】



【0011】

【化3】



【0012】かかるポリマーの融点は、260～380℃、特に270～350℃のものが好ましい。ここでいう融点とは、示差走査熱量測定装置（DSC：例えばmettler社製、TA3000）で観察される主吸熱ピークのピーク温度である。特に好ましくは、パラヒドロキシ安息香酸（A）と2-ヒドロキシ6-ナフト酸（B）の構成単位からなる部分が80モル%以上である溶融異性芳香族ポリエステルであり、特にAとBの合計量に対するB成分が5～45モル%である芳香族ポリエステルが好ましい。かかるポリマーは成形性に優れているのみでなく、繊維強度が大きく低下することなく優れた融着能を示すことができる。本発明で使用するポリマーには、本発明の効果を損なわない範囲内で、ポリエチレンテレフタレート、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、フッ素樹脂等の熱可塑性ポリマーを添加してもよい。また適宜、酸化チタン、カオリン、シリカ、硫酸バリウム、カーボンブラック、顔料、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等を含んでもよい。

【0013】パルプ成分として用いられる溶融異性芳香族ポリエステル繊維状物（フィブリル）は紡糸原糸であることが好ましい。本発明でいう紡糸原糸とは、ポリエステルを溶融紡糸した後、固相重合等の重合度を高める処理を行っていないものをいう。従って、本発明の紡糸原糸には、実質的に重合度を变化させない処理を施したものも含まれる。パルプ成分の形態としては、カットファイバー、叩解物等が挙げられるが特に限定されるものではなく、適宜繊維状物の形態を選択すればよいが、シート成型性の点からは、繊維叩解物や極細繊維（直接紡糸法、海島繊維分割法等）を用いるのが好ましい。カナダ

6

イアンスタンダードフリーネス値（CSF値）が550cc以下、特に450cc以下のものが特に好ましい。

【0014】具体的には、直径20μm程度以下のカットファイバーをリファイナー等で叩解、粉碎したものが好適に挙げられる。また、溶融異性ポリエステル成分を島成分とする海島繊維を製造し、かかる繊維を長さ5mm以下にカットする前又はカットした後に、溶媒処理、アルカリ処理等により海成分を除去して島成分を分割したもの等も好適に使用できる。海島繊維の繊維断面における島数は40～1000個程度、特に70～300個が好ましい。かかる島数は、ポリマーの混練割合、紡糸温度、射出剪断速度、ドラフト、溶融粘度などを調節することにより変えることができる。例えば、両成分の溶融粘度差を大きくすることにより、島数を減少させることができる。なお本発明でいう海島繊維とは、押出により成形され、かつ島成分が繊維軸方向にある程度連続しているものであればよく、直径や断面形状等の形態は特に限定されない。具体的には、繊維状、ストランド状、ペレット等が挙げられる。チップ状にする場合には、紡糸を行う必要がなく、工程性、効率性の点で好ましい。

【0015】分散性及び紙力の点から繊維長0.5～5mm、直径0.01～10μm、アスペクト比500～1500のものが好ましく、特に、繊維長1～3mm、直径0.1～5μm、アスペクト比800～1200程度のパルプ状物が好ましい。カット長が長すぎるとパルプ状物が絡まりやすく水分散性が低下し、逆にカット長が短すぎるとパルプ状物間の絡まりが少なすぎて紙に加工したときに十分な強度が得られない。得られたパルプ状物に分散剤を添加することも可能である。また、パルプ状物の分散性を高めるために、ドライ、ウェットあるいは分散剤を添加したウェットの状態、パルパー、リファイナー、ビーター等にかけてパルプ状物間の絡まりを低下させることも可能である。なお、本発明でいうアスペクト比とはパルプ状物の繊維長Aを該パルプ状物の横断面積と同じ面積を有する円の直径Bで除したものである。

【0016】本発明で用いられる繊維成分の乾熱収縮率は5%以下、特に2%以下とするのが好ましい。繊維成分の乾熱収縮率が大きい場合には、熱プレス処理により紙にシワ等が生じるのみでなく、紙の乾熱収縮率が大きくなり電気絶縁紙として用いる場合に形態安定性が極めて不安定となり、電気部材としては高性能の耐熱クラスF以上に使用されることが困難となる。ここでいう繊維成分の乾熱収縮率とは、繊維長Aの繊維成分を180℃、15分間加熱したときの繊維長をBとしたとき、 $(A-B)/A \times 100$ で示される値である。なお、紙の乾熱収縮率は、10cm四方のサンプルを180℃、15分間放置後の紙のタテ方向及びヨコ方向の長さの平均をAとすると、 $(10-A)/10 \times 100$ で示される。紙の乾熱収縮率は1%以下とするのがより好まし

い。繊維成分を構成するポリマーは、熔融温度200℃以上のもの、または熔融温度を有しないものが好ましい。

【0017】また、繊維成分の吸水率は1%以下、特に0.3%以下のものを用いることが好ましい。吸水率が1%をこえると紙の吸水率が高くなり、体積抵抗率が $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上とするのが困難となる。加工工程での乾燥処理や作業制限を行うことにより、体積抵抗率をある程度高めることは可能であるが、工程性が低下することとなる。体積抵抗率が低下した場合には、電気機器の絶縁紙等として用いる場合には、不都合が生じる。なお、本発明でいう吸水率とは、室温相対湿度65%中における吸水率(水分重量/繊維重量 $\times 100$)を示し、体積抵抗率とは紙を水中に10日浸漬した際の体積抵抗率を示す。体積抵抗率は 1×10^{14} 以上とすることがより好ましい。

【0018】本発明で使用される繊維成分とは、特に限定されるものではないが、PPS、PEI、BPO、PEEK、PI、PBI、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、フェノール繊維、耐炭化ポリアクリロニトリル(耐炭化PAN)等の合成繊維、炭素繊維、ガラス繊維等の無機繊維、木材パルプ、レーヨンのようなセルロース繊維などが挙げられる。繊維成分の形態は、カットファイバー、繊維を叩解・粉碎して得られたパルプ状物、混合紡糸、フラッシュ紡糸で得られたものなども繊維成分として挙げることができる。3d以下でかつ繊維長2~10mm程度のカットファイバーを使用することが好ましい。また、アスペクト比は130~500、より好ましくは250~300とする。繊維成分の混抄率は、工程性及び紙の性能の点から、5~50重量%、特に20~40重量%とするのが好ましい。

【0019】熱プレス処理は180~300℃、特に240~290℃とするのが好ましく、線圧は50~250kg/cm、特に100~200kg/cmとするのが好ましい。熔融液晶性ポリエステルは耐熱性に優れているものの、かかる温度で熱プレス処理を施すことにより変形して繊維成分及びパルプ成分同志の接着を強固にし、しかも、ポリマーが高度に配向しているためにパルプ成分の強度が著しく低下しないため、優れた剥離強度を得ることができる。剥離強度は50kg/6mm以上、特に70kg/6mm以上、さらに90kg/6mm以上とするのが好ましい。温度が低すぎると機械的強度、電気的特性が不十分となり、また高すぎると繊維成分及びパルプ成分に熱劣化が生じて、シートの性能が低下することとなる。

【0020】熱プレス処理は、特にその手段を限定されるものでなく、シート表面を熱圧処理できるものであればよい。処理される部分は、シート全面または一部分のどちらでもよく、ロール表面は、フラットであっても凹凸を有するものであってもよい。一般のカレンダー処理等

を施すことにより達成できる。かかる熱プレス処理により、平均裂断長2km以上、特に4km以上の優れた機械的強度を有するとともに、高温においても形態安定性に優れた耐熱シートを得ることができる。なお、本発明にいう平均裂断長とは、幅15mm、長さ3cm程度の試験片の裂断長をJIS P8113に準じて測定し、タテ方向およびヨコ方向の裂断長を相加平均したものである。

【0021】本発明の耐熱シートは、熔融異方性芳香族ポリエステルが有する優れた特徴すなわち高強度高弾性率、耐熱性等の性能を十分に発揮し、さらに高温での形態安定性に優れたため、様々な分野で用いることができる。例えば産業資材用途等で広く用いられ、特に電気絶縁紙及び建材として優れた性能を呈することができる。具体的には、変圧器の端末バックアウト、ダクトスベサー、層間絶縁、バリアー材、電動機、発動機のスロット、ウエッジ絶縁、端子チューブ絶縁、コイルボビン、Vリング、プリント基板、スピーカーコーン、コンデンサー紙、粘着テープ、耐熱性クッション、ハニカム、ブレーキパッドレーキライニング、ガスケット、クラッチ板、耐熱ロール、パッキング、研磨材、耐熱フィルター等が好適な用途として挙げられる。

【0022】以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれにより何等限定されるものではない。

【実施例】

[CSF値 CC] JIS P-8121に準じて測定した。

[吸水率 %] 25℃、相対湿度 $65 \pm 5\%$ で1日試料を放置後の水分吸水重量/調湿前の試料重量 $\times 100$ で示した。

[繊維乾熱収縮率 %] JIS L-1013(熱処理条件: 180℃15分間)に準じて測定した。

【0023】[坪量 g/m^2 、厚み μm 、密度 g/cm^3] JIS-P8113に準じて測定した。

[体積抵抗率 $\Omega \cdot \text{cm}$] 10cm \times 10cmの試料(紙)を10日間蒸留水に浸漬後、乾燥した布帛でふき、JIS C-2151の円平板電極法に準じて測定した。

[剥離強度 $\text{kg}/6\text{mm}$] 粘着テープを試料の両面に貼り付け6mm巾にスリットし、試料両面の粘着テープの両端を定速引張試験機で300mm/分の条件でT-ピールを測定した。

[紙乾熱収縮率 %] 10cm四方のサンプルを180℃、15分間放置後の紙のタテ方向及びヨコ方向の長さの平均をA(cm)とすると、 $(10-A)/10 \times 100$ で表わした値である。

【0024】[実施例1~4、比較例1~4]表1に示されたパルプ成分(短繊維叩解したもの)及び繊維成分(繊維長約5mm)を混合した紙料(混抄率70:3

0)を、通常の丸網ヤンキー型乾燥機の湿式抄造機を用いて、通常の条件で約50g/m²の坪量で抄紙した後、熱カレンダーを使用して150kg/cmの線圧*【0025】

【表1】

			CSF値 cc	繊維径 μm	融点 ℃	吸水率 %	乾燥収率 %
パ ル ブ 成 分	ポリアリレート	ベクトラン (株) クラレ製	450		280	0.0	0.1
	m-アラミド	アヒル (株) ユニチカ製	350		-	4.5	0.1
	ポリエチレン	swp 三井石油化学製	400		135	0.1	20
	木材チップ	NBKP	300		-	10.2	4
繊 維 成 分	硝子繊維	日本硝子製		13	760	0	0.1
	炭酸化PAN	パイロメックス 東邦硝子製		14	-	8	0.3
	PPS	プロコン 東硝子製		14	285	0.3	3.8
	PBO	PBO 東硝子製		13	-	0.6	0.1
	フェノール繊維	カイノール 日林硝子製		14	-	6	0.5

【0026】

※ ※ 【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
パルプ成分	ポリアリレート	ポリアリレート	ポリアリレート	ポリアリレート	ポリアリレート	ポリアリレート	ポリアリレート	ポリアリレート	木材チップ
繊維成分	ガラス	炭酸化PAN	PPS	PBO	硝子繊維	フェノール	炭酸化PAN	PPS	PPS
プレス温度	245	280	245	245	260	260	160	245	245
坪量	50.1	52.0	51.1	50.0	51.1	51.2	52.8	52.0	49.8
密度	1.21	1.01	1.02	1.01	0.99	1.01	1.29	1.10	1.00
繊維径	3.3×10 ⁻⁵	1×10 ⁻⁵	1.2×10 ⁻⁵	1.0×10 ⁻⁵	1×10 ⁻⁵	1×10 ⁻⁵	1×10 ⁻⁵	1×10 ⁻⁵	1×10 ⁻⁵
制膜速度	75	103	95	62	77	81	46	30	100
乾燥収率	0.2	0.2	2.5	0.7	2.5	0.9	0.3	2.0	20.4

【0027】

★同時に兼ね備えた紙を得ることができ、電気絶縁紙、建

【発明の効果】本発明によれば、耐熱性、機械的強度を★40 材として極めて優れた性能を示すことができる。